(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-77532 (P2003-77532A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

H01M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5H029

# 審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願2001-264742(P2001-264742)

平成13年8月31日(2001.8.31)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

二升电效休式云红

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 三田 寛子

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 中根 育朗

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 100101823

弁理士 大前 要

最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 非水電解質電池

#### (57)【要約】

(修正有)

【課題】初期および高温保存後の放電特性に優れ、さら に外装缶が破壊された場合にも発火しにくい安全性の高 い非水電解質電池を提供する。

【解決手段】正極および負極を備えた非水電解質電池の電解質に、ホスファゼン化合物およびアミド化合物を添加する。好ましくは、ホスファゼン化合物として、一般式(1)で表わされる環状ホスファゼン化合物および一般式(2)で表わされる鎖状ホスファゼン化合物の双方を添加する。

$$-(N=P)-n$$
 (1)

 $(n=3\sim5)$ 

Rは、ハロゲン元素、ハロゲン置換基、アルキル基、または芳香族)

$$R_3^1 - P = N - P (O) R_2^2$$
 (2)

(R¹は、ハロゲン置換基

R² は、アルキル基またはハロゲン置換基)

#### 【特許請求の範囲】

正極、負極、前記正極と負極との間に挟 【請求項1】 まれたセパレータ、および非水電解質を具備し、前記非 水電解質にホスファゼン化合物およびアミド化合物が添 加された非水電解質電池。

【請求項2】 前記ホスファゼン化合物が、環状ホスフ\*

$$-(N=P)-_{n}$$

ただし、n=3~5 Rは、ハロゲン元素、ハロゲン置換基、アルキル基、または芳香族

【請求項4】 前記鎖状ホスファゼン化合物が、以下の 式(2)で表される物質を含む請求項2記載の非水電解 質電池。

【化2】

$$R_3^1 - P = N - P (O) R_2^2$$
 (2)

ただし、R<sup>1</sup> は、ハロゲン置換基

### R<sup>2</sup> は、アルキル基またはハロゲン置換基

【請求項5】 前記環状ホスファゼン化合物および鎖状 ホスファゼン化合物を、環状ホスファゼン化合物/鎖状 ホスファゼン化合物の質量比で40/60~80/20 含む請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項6】 前記ホスファゼン化合物が、前記非水電 解質に対して0.05~90質量%添加された請求項1 記載の非水電解質電池。

【請求項7】 前記ホスファゼン化合物が、前記非水電 解質に対して0.5~50質量%添加された請求項1記 載の非水電解質電池。

【請求項8】 前記ホスファゼン化合物が、前記非水電 解質に対して1~20質量%添加された請求項1記載の 非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムを活物質 とする非水電解質電池に関するものであって、より詳し くは、その高温保存特性および安全性を向上させるため の改良に関する。

[0002]

【従来の技術】近年の携帯機器の小型化や高性能化の要 請とともに、それらの駆動源としての電池とりわけ二次 電池の小型化や高性能化が求められている。リチウムを 活物質に用いた非水電解質電池は、エネルギー密度が高 いことから、広く注目を集めている。

【0003】充電状態の非水電解質電池をたとえば60 ℃以上の高温で保存すると、活物質表面にいわゆる不動 態膜が形成されることから、電池の内部抵抗が上昇し、 放電容量は大きく低下する。さらに、非水電解質電池

\*アゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を含む請求 項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記環状ホスファゼン化合物が、以下の 式(1)で表される物質を含む請求項2記載の非水電解 質電池。

【化1】

(1)

た際の難燃性の向上が大きな問題になっている。

【0004】高温保存特性および難燃性の向上のため に、電解質へのホスファゼン化合物またはリン酸エステ ルの添加が広く検討されている。リン酸エステル化合物 を添加した電解質は、正極または負極を構成する材料と 反応してその反応生成物からなる膜が電極表面に形成さ れることから、難燃性の向上の一方で、サイクル特性の 20 悪化や内部インピーダンスの上昇をもたらす。また、難 燃性の向上に対する効果も小さい。そこで、たとえば、 特開平11-191431号公報には、電解質にホスフ アゼン化合物とリン酸エステルを添加した非水電解液電 池が提案されている。リン酸エステルと同時に電解質に ホスファゼン化合物を添加することで、電極表面にホス ファゼンの安定した被膜を形成して、リン酸エステル化 合物の添加に起因した被膜の形成および成長を抑制して いる。しかしながら、この提案では、活物質表面に形成 されるホスファゼン膜の影響により、充分に電池の放電 30 特性の低下を抑制することができない。

【0005】そこで、特開2001-23687号公報 には、ホスファゼン化合物またはラジカル重合禁止剤を 含む非水電解質電池が提案されている。しかしながら、 この提案によっても、高温保存特性および難燃性を高い レベルで確保することが困難である。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点 を解決するためのものであり、初期および高温保存後の 放電特性に優れ、さらに外装缶が破壊された場合にも発 40 火が生じにくい安全性の高い非水電解質電池を提供する ことを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明では、電解質中に ホスファゼン化合物とアミド化合物とを添加する。ホス ファゼン化合物とアミド化合物は、常温環境下において は電極反応を阻害しない一方で、高温環境下においては 互いに反応して活物質表面に電極反応を抑制する被膜を 形成する。ここで、形成される膜は、ホスファゼン化合 物がアミド化合物の窒素を取り込んで重合して形成され は、その使用時の安全性の観点から、電解質が漏れ出し 50 るものと推測される。したがって、通常使用時における

3

特性を低下させること無く、高温保存特性を向上させる ことができる。また、電解質の難燃性の向上にも寄与す る。すなわち、ホスファゼン化合物とアミド化合物との 相互の作用により、電池の保存特性および難燃性が向上 `する。

#### [0008]

【発明の実施の形態】本発明の非水電解質電池は、正 極、負極、正極と負極との間に挟まれたセパレータ、お よび非水電解質を備え、さらに非水電解質にホスファゼ ン化合物およびアミド化合物が添加されている。ホスフ\*10

\*アゼン化合物として、環状ホスファゼン化合物および鎖 状ホスファゼン化合物の双方を含むことが好ましい。環 状のホスファゼン化合物の添加は難燃性の向上に有用で ある。鎖状のホスファゼン化合物は電解質に対する溶解 性に優れることから、それを用いることで電解質のホス ファゼン濃度を高くすることができる。本発明で用いる 環状ホスファゼン化合物は、好ましくは、たとえば以下 の式(1)で表される。

[0009]

(1)

【化3】

ただし、n=3~5

Rは、ハロゲン元素、ハロゲン置換基、アルキル基、または芳香族

【0010】また、鎖状ホスファゼン化合物は、たとえ % [0011] ば以下の式(2)で表される。 【化4】

$$R_3^1 - P = N - P (O) R_2^2$$
 (2)

【0012】ここで、R1は、たとえばOCH2CF3、 OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>等のハロゲン置 換基を含む。R<sup>2</sup>は、たとえばCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>等のアルキル 基や、ハロゲン置換基を含む。

【0013】鎖状ホスファゼンと環状ホスファゼンを適 度な比で含むと、さらに他の特性を悪化させること無 く、難燃性を向上させることができる。環状ホスファゼ ン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を(環状ホスフ アゼン化合物/鎖状ホスファゼン化合物)の質量比で、 40/60~80/20となるよう添加すると、高温保 30 存特性および難燃性の双方に優れた非水電解質電池が得 られる。電解質に対して0.05質量%程度の微小量の 添加であっても、高温保存特性および難燃性において大 きな効果が得られる。ホスファゼン化合物の添加量が9 0質量%を超えると、初期放電容量に影響を及ぼす。ホ スファゼン化合物の添加量は、好ましくは電解質に対し て0.5~50質量%、より好ましくは1~20質量% である。アミド化合物は、好ましくは電解質に対して 0.5~5質量%添加する。ホスファゼン化合物とアミ ド化合物は、高温環境下において反応し、活物質表面に 40 被膜を形成するものであって、常温環境下においては、 電極反応を阻害することがない。したがって、通常使用 時における特性を低下させること無く、高温保存特性を 向上させることができる。

【0014】正極には、たとえば、LiCoO2、Li NiOz、LiMnzO4、MnOz、およびこれらの混合 物が用いられる。負極には、たとえば、リチウム金属ま たはリチウム合金が用いられる。また、黒鉛、コークス 等の炭素材料や、SiまたはSnを含む合金およびそれ らの酸化物を用いることもできる。

[0015]

【実施例】実際に、ホスファゼン化合物およびアミド化 合物を含む電解質の難燃性を評価し、さらに、それらを 用いて電池を組み立てて、その初期放電特性および高温 保存特性を評価した。

【0016】エチレンカーボネートとジエチレンカーボ ネートを3:7の体積比で混合した後、これにLiPF εをこの混合溶媒に対して1モル/リットルとなるよう に溶解して非水電解質を得た。得られた非水電解質に、 以下の式(3)で示す環状ホスファゼン化合物、式

(4) で示す鎖状ホスファゼン化合物、およびアミド化 合物としてNメチルアセトアミドを所定量溶解した。

[0017]

【化5】

$$\begin{array}{c}
O C H_2 C H_2 C H_3 \\
-(N = P) - n \\
O C H_2 C H_2 C H_3
\end{array}$$
(3)

ただし、n=3 [0018] ·【化6】

【0019】非水電解質にNメチルアセトアミドを非水 電解質に対して1質量%添加し、さらにこれに環状ホス 50 た。これを実施例1とする。非水電解質にNメチルアセ

ファゼン化合物を非水電解質に対して20質量%添加し

トアミドを非水電解質に対して1質量%添加し、さらに これに鎖状ホスファゼン化合物を非水電解質に対して2 0質量%添加した。これを実施例2とする。非水電解質 にNメチルアセトアミドを非水電解質に対して1質量% 添加し、さらにこれに環状ホスファゼン化合物と鎖状ホ スファゼン化合物を80:20の質量比で含む混合物を 非水電解質に対して20質量%添加した。これを実施例

【0020】非水電解質に環状ホスファゼン化合物を非 水電解質に対して20質量%添加した。これを比較例1 10 とする。非水電解質に鎖状ホスファゼン化合物を非水電 解質に対して20質量%添加した。これを比較例2とす る。非水電解質に環状ホスファゼン化合物と鎖状ホスフ アゼン化合物を80:20の質量比で含む混合物を非水 電解質に対して20質量%添加した。これを比較例3と する。非水電解質にリン酸エステルを非水電解質に対し て1質量%添加し、さらにこれに環状ホスファゼン化合 物と鎖状ホスファゼン化合物を80:20の質量比で含 む混合物を非水電解質に対して20質量%添加した。こ れを比較例4とする。非水電解質にNメチルアセトアミ 20 ドを非水電解質に対して1質量%添加した。これを比較 例5とする。ホスファゼン化合物およびNメチルアセト アミドを添加されていない非水電解質を比較例6とす る。

【0021】上記実施例1~3および比較例1~6の電 解質の難燃性を以下のようにして評価した。これら電解 質を含浸した多孔質ポリエチレンからなるセパレータを 幅12.7mm、長さ127mmに裁断して得られた試 料片1を、図1に示すようにその主面が水平方向に対し て45度になるようにして傾けて、さらに幅方向を水平 30 にしてその一方の端部をスタンド2によって保持する。 他方の端部にその下方からメタンガスバーナ3の炎をあ て、試料片1に着火させる。試料片1の燃焼炎が、着火 した端部から25.4mmの位置に設けられた標線4a\*

\*に達したのち、その端部から102mmの位置に設けら れた標線4bに達するまでの間の時間を測定した。

【0022】正極活物質としてのリチウム含有コバルト 酸化物(LiCoО₂)粉末90質量部、導電剤として の人造黒鉛粉末5質量部、および結着剤としてのポリフ ッ化ビニリデン5質量部を、N-メチル-2-ピロリド ンに混合してスラリーを調製した。得られたスラリーを アルミニウム箔に塗布、乾燥の後、箔を所定のサイズに 裁断して正極板を得た。負極活物質としての人造黒鉛9 8質量部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース 1質量部、および結着剤としてのスチレンブタジェンゴ ム1質量部を、水に混合してスラリーを調製した。得ら れたスラリーを銅箔に塗布、乾燥の後、箔を所定のサイ ズに裁断して負極板を得た。

【0023】上記のようにして得られた正極板及び負極 板を、両者の間に多孔質ポリエチレンからなるセパレー タを挟んでアルミニウムとその表面を被覆する樹脂層か らなる外装体に挿入し、さらに上記の電解質をそこに注 入してそれぞれ実容量が600mAhのリチウムイオン 二次電池を作製した。

【0024】得られた電池を、600mAの定電流で電 池電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2V 到達後から充電電流が30mAになるまで4.2Vの定 電圧で充電した。充電された電池を、600mAの放電 電流で電池電圧が2.75Vに低下するまで放電させ て、電池の放電容量を求めた。初期充電容量に対する初 期放電容量の比率(初期効率)および保存前の放電容量 に対する80℃で4日間保存後の放電容量の比率 (復帰 率)を求めた。

【0025】難燃性評価の結果および放電特性評価の結 果を表1に示す。

[0026]

【表1】

	添加物 1	添加物 2	初期効率 (%)	保存復帰率 (%)	難燃性
実施例1	Nメチルアセトアミド 1 質量%	現状ホスファゼン 20質量%	.8 8	8 9	0
実施例2	1 .	鎖状ホスファゼン 20質量%	91	8 2	O
実施例3	†	現/鎖=80/20 20質量%	91	91	0
比較例1	なし	現状ホスファゼン 20質量%	8 8	77	0
比較例2	1	鎖状ホスファゼン 20質量%	9 1	75	Δ
比較例3	1	環/鎖=80/20 20質量%	9 1	7 6	Δ
比較例4	リン酸エステル 1 質 <b>量%</b>	現/鎖=80/20 20 質量%	8 1	7 2	Ö
比較例5	Nメチルアセトアミド 1 質量%	なし	9,0	7 0	Δ
比較例6	なし	なし	9 0	7 0	Δ

【0027】なお、難燃性の評価は、最初の基準点に炎 が達するまでに20秒以上要しかつ2基準点間で消化し

秒未満であって2基準点間で消火した場合を○とし、最 初の基準点に炎が達するまでに20秒以上要しかつ2基 た場合を◎とし、最初の基準点に炎が達するまでが20 50 準点間の燃焼速度が20mm/分末満の場合を△とし、

最初の基準点に炎が達するまでに20秒以上要しかつ2

基準点間の燃焼速度が20mm/分以上の場合を×とし た。 【0028】表1に示すように、Nメチルアセトアミド

とホスファゼン化合物の双方を含む実施例1~3の電池 は、比較例と比べて、初期および保存後の放電特性に優 れ、さらにそれらの電解質は難燃性にも優れる。特に環 状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物の 双方を含む実施例3の電池は、きわめて優れた保存特性 を示す。またそれに用いられた電解質は、高い難燃性を 10

【0029】次に、アミド化合物およびホスファゼン化\*

\*合物の双方を含む場合の、ホスファゼン化合物の添加量 に対する電池の放電特性および電解質の難燃性について 説明する。非水電解質にNメチルアセトアミドを非水電 解質に対して1質量%添加し、さらにこれに環状ホスフ アゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を80:2 0の質量比で含む混合物を非水電解質に対して、0.0 5~95質量%添加した。得られた電解質の難燃性を表 2 に示す。また、それらを用いて上記実施例と同様に組 み立てた電池の放電特性を表2および図2に示す。

[0030] 【表2】

	添加物 1	ホスファゼン 化合物	初期効率 (%)	保存復帰率	難燃性
実施例4	Nメチルアセトアミド			(%)	
242071 1	1質量%	0.05質量%	9 1	8 2	0
実施例5	1	現/領=80/20	9 1	8 2	0
実施例6	1	0.1質量% 現/鎖=80/20	9 1	8 2	<u>o</u>
実施例7	1	0.4質量% 環/鎖=80/20	9 1	8 6	·····
実施例8	1	0.5質量% 環/鎖=80/20	9 1	8 7	<u>Ö</u>
実施例9	<b>†</b>	0. 9質量% 現/鎖=80/20	9 1	9 1	
実施例 1 0	1	1 質量% 現/鎖=80/20	9 1	9 2	0
実施例11	<u>†</u>	20質量% 環/類=80/20 25質量%	91	9 0	0
度施例12	1	現/類=80/20 50質量%	9 1	9 0	0
度施例13	<u>†</u>	現/鎖=80/20 55質量%	9 0	8 3	•
<b>陸例14</b>	†	現/鎮=80/20 90質量%	9 0	8 2	0
随例15	1	現/鎖=80/20 95質量%	8 3	8 2	O

【0031】表2および図2に示すように、その添加量 30※ン化合物を20:80、40:60、50:50および にかかわらず、アミド化合物とともにホスファゼン化合 物を非水電解質に添加することで、保存後の放電容量は 向上する。特に、ホスファゼン化合物の添加量が非水電 解質に対して0.5~50質量%、特に1~20質量% であれば、初期放電容量および高温保存後の放電容量が 大きく改善される。

【0032】次に、環状ホスファゼンと鎖状ホスファゼ ンの配合比について説明する。非水電解質にNメチルア セトアミドを非水電解質に対して1質量%添加し、さら にこれに環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼ※40

90:10の質量比で含む混合物を非水電解質に対して 20質量%添加して、実施例16~19の電解質を調製 した。得られた電解液の難燃性およびそれらを用いて上 記実施例と同様に組み立てた電池の放電特性を表3に示 す。併せて、環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスフ アゼン化合物を20:80の質量比で示す上記実施例1 0の放電特性を示す。

[0033]

【表3】

	添加物 1	ホスファゼン 化合物	初期効率 (%)	保存復帰率 (%)	難燃性
実施例16	Nメチルアセトアミド 1 質量%	環/鎖=20/80 20質量%	9 1	9 0	0
実施例17	.1	環/鎖=40/60 20質量%	9 1	9 0	0
実施例18	1	現/鎖=50/50 20質量%	9 1	9 2	0
実施例10	1	現/鎖=80/20 20質量%	9 1	9 2	0
実施例19	1	環/鎖=90/10 20質量%	9 0	8 9	0

【0034】表3より明らかなように、いずれの配合比 化合物と鎖状ホスファゼン化合物との配合比を (環状ホ においても、良好な特性を示し、特に環状ホスファゼン 50 スファゼン化合物/鎖状ホスファゼン化合物)の質量比 で 40/60  $\sim$  80/20 とすれば、より高温保存特性 および難燃性の双方に優れた非水電解質電池が得られる。

#### [0035]

【発明の効果】本発明によると、初期および高温保存後の放電特性に優れ、さらに外装缶が破壊された場合にも 発火しにくい安全性の高い非水電解質電池を提供するこ とができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において行った難燃性試験の概 10 略を示す図であって、(a)は試験装置の斜視図であ り、(b)は正面図である。

【図2】ホスファゼン化合物の添加量とそれを含む非水 電解質電池の放電容量の関係を示す特性図であって、

(a) は初期特性を示し、(b) は保存後の特性を示す。

#### 【符号の説明】

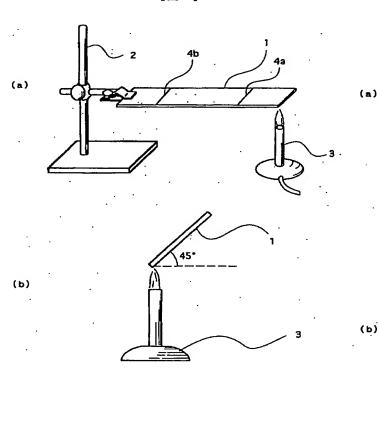
1 試料片

2 スタンド

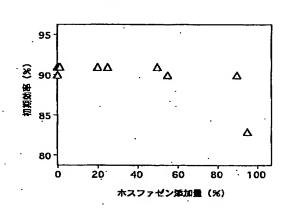
3 メタンガスバーナ

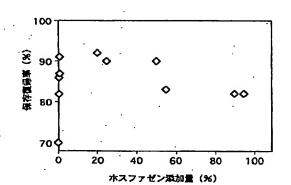
4a、4b 標線

【図1】



[図2]





### 【手続補正書】

【提出日】平成13年10月16日(2001.10. 16)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0032】次に、環状ホスファゼンと鎖状ホスファゼンの配合比について説明する。非水電解質にNメチルアセトアミドを非水電解質に対して1質量%添加し、さら

にこれに環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を20:80、40:60、50:50および90:10の質量比で含む混合物を非水電解質に対して20質量%添加して、実施例16~19の電解質を調製した。得られた電解液の難燃性およびそれらを用いて上記実施例と同様に組み立てた電池の放電特性を表3に示す。併せて、環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を80:20の質量比で示す上記実施例10の放電特性を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 生川 訓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AK18 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05 AM07 CJ08 EJ11 HJ01 HJ02